

**BỘ GIÁO DỤC
VÀ ĐÀO TẠO**

**VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC
VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM**

HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ



Đỗ Trúc Vy

**NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VÀ TÍNH CHẤT CỦA LỚP PHỦ
KHÂU MẠCH QUANG TRÊN CƠ SỞ NHỰA ACRYLATE
VÀ CÁC HẠT NANO ZnO-Ag**

**TÓM TẮT LUẬN ÁN TIÊN SĨ
VẬT LIỆU CAO PHÂN TỬ VÀ TỔ HỢP**

Mã số: 9 44 01 25

Hà Nội – Năm 2024

Công trình được hoàn thành tại: Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Người hướng dẫn khoa học:

1. Người hướng dẫn 1: TS. Nguyễn Thiên Vương, Viện Kỹ thuật Nhiệt đới
2. Người hướng dẫn 2: TS. Ngô Thanh Dung, Viện Kỹ thuật Nhiệt đới

Phản biện 1:

Phản biện 2:

Phản biện 3:

Luận án được bảo vệ trước Hội đồng đánh giá luận án tiến sĩ cấp Học viện họp tại Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam vào hồi giờ, ngày tháng năm

Có thể tìm hiểu luận án tại:

1. Thư viện Học viện Khoa học và Công nghệ
2. Thư viện Quốc gia Việt Nam

MỞ ĐẦU

1. Lý do chọn đề tài

Lớp phủ hữu cơ được sử dụng rộng rãi để cải thiện các tính chất bề mặt của phần lớn các loại vật liệu như kim loại, gỗ, nhựa, bê tông... cũng như để bảo vệ chúng dưới tác động của các yếu tố môi trường. Việc nghiên cứu và phát triển các lớp phủ thông minh có chức năng tự làm sạch và kháng khuẩn là thực sự cần thiết.

Các nước nhiệt đới có điều kiện khí hậu khắc nghiệt, năng lượng bức xạ tử ngoại cao, nóng ẩm, mưa nhiều, độ ẩm cao, là điều kiện lý tưởng cho nấm mốc, vi khuẩn phát triển trên bề mặt các sản phẩm đồ gỗ (ván lát sàn, ốp tường, đồ gia dụng,...), cửa kính, tường nhà,... Do vậy, các nhà khoa học đang nỗ lực phát triển các vật liệu thông minh có khả năng tự làm sạch và kháng khuẩn. Những nghiên cứu mới đây cho thấy các hạt nano lai có các hoạt tính kháng khuẩn và tự làm sạch cao hơn các hạt không lai. Tuy nhiên hiện nay chưa thấy các công bố nghiên cứu về lớp phủ khâu mạch quang sử dụng các loại hạt nano lai trên cũng như chưa có các nghiên cứu về các tính năng tự làm sạch, kháng khuẩn và sự suy giảm thời tiết của chúng. Hơn nữa thiếu các thông tin về quy luật phản ứng trùng hợp khâu mạch cũng như ảnh hưởng của các hạt nano lai đến hoạt tính tự làm sạch và kháng khuẩn của loại lớp phủ này. Việc thực hiện đề tài thành công sẽ có đóng góp khoa học, làm rõ một số quy luật của phản ứng trùng hợp khâu mạch quang và suy giảm quang khi có mặt các hạt nano lai cũng như sẽ làm rõ sự ảnh hưởng của các hạt nano lai đến hoạt tính tự làm sạch và kháng khuẩn của các lớp phủ mới này. Tiến hành nghiên cứu luận án với tên “Nghiên cứu chế tạo và tính chất của lớp phủ khâu mạch quang trên cơ sở nhựa acrylate và hạt nano lai ZnO-Ag”

2. Mục tiêu luận án

Tổng hợp thành công hạt nano lai ZnO-Ag, có năng lượng vùng cấm thấp có khả năng hoạt động xúc tác quang trong phạm vi rộng bao gồm cả vùng ánh sáng tử ngoại và ánh sáng khả kiến. Làm rõ quy luật trùng hợp khâu mạch quang và phân hủy quang của lớp phủ khi có mặt hạt nano lai ZnO-Ag. Đánh giá được sự ảnh hưởng của các hạt nano lai đến các tính chất của lớp phủ như tính chất cơ lý, khả năng tự làm sạch và kháng khuẩn của chúng. Với hy vọng có thể đóng góp một phần nhỏ trong lĩnh vực khoa học cơ bản cũng như triển vọng ứng dụng trong thực tiễn.

3. Nội dung nghiên cứu

- Tổng hợp các hạt nano lai ZnO-Ag
- Nghiên cứu quá trình khô mạch quang của lớp phủ trên cơ sở nhựa acrylate và các hạt nano lai ZnO-Ag
- Nghiên cứu khả năng kháng khuẩn của các lớp phủ khô mạch quang.
- Nghiên cứu khả năng tự làm sạch của các lớp phủ khô mạch quang.
- Nghiên cứu sự suy giảm xúc tác quang của lớp phủ khô mạch quang.

4. Phương pháp nghiên cứu

- *Phương pháp tổng hợp vật liệu*
- *Phương pháp khảo sát cấu trúc*
- *Phương pháp thử hoạt tính kháng khuẩn và tự làm sạch*

5. Ý nghĩa khoa học và thực tiễn

Các nước nhiệt đới có điều kiện khí hậu khắc nghiệt, năng lượng bức xạ tử ngoại cao, nóng ẩm, mưa nhiều, độ ẩm cao, là điều kiện lý tưởng cho nấm mốc, vi khuẩn phát triển trên bề mặt các sản phẩm đồ gỗ (ván lát sàn, ốp tường, đồ gia dụng,...), cửa kính, tường nhà,... Do vậy, các nhà khoa học đang nỗ lực phát triển các vật liệu thông minh có khả năng tự làm sạch và kháng khuẩn thân thiện môi trường. Các vật liệu và lớp phủ tự làm sạch và kháng khuẩn, đặc biệt các vật liệu trên cơ sở sử dụng hạt nano A-TiO₂, ZnO,... đã được nghiên cứu phát triển mạnh mẽ. Mặt khác, với sự có mặt của kim loại Ag, hàng rào Schottky được hình thành giữa Ag và các oxit bán dẫn (chẳng hạn ZnO) do mức năng lượng vùng dẫn (CB) của ZnO cao hơn mức Fermi của ZnO-Ag dẫn đến các electron tự do trong CB có thể chuyển từ ZnO sang Ag do đó ngăn chặn sự tái hợp giữa các electron và lỗ trống trên bề mặt của ZnO. Electron trên hạt nano Ag có thể tạo ra gốc tự do $\cdot\text{O}_2^-$, trong khi lỗ trống trên vùng hóa trị VB có thể phản ứng với H₂O₂ để tạo ra gốc $\cdot\text{OH}$. Các gốc tự do này là các phần tử hoạt tính mạnh có thể phân giải các hợp chất hữu cơ thành CO₂ và H₂O. Kết quả cho thấy hoạt tính quang xúc tác của các hạt nano lai ZnO-Ag cao hơn so với hạt ZnO. Do vậy việc tổng hợp thành công hạt nano lai ZnO-Ag có hoạt tính xúc tác quang và sử dụng chúng để chế tạo thành công lớp phủ khô mạch quang trên cơ sở nhựa acrylate có khả năng tự làm sạch và kháng khuẩn có ý nghĩa khoa học và thực tiễn cao.

6. Những đóng góp mới của luận án

Hạt nano lai ZnO-Ag được tổng hợp thành công theo phương pháp phân hủy nhiệt trong dung môi hữu cơ. Hạt nano lai ZnO-Ag tổng hợp được có năng lượng vùng cấm là 2,6 eV, thấp hơn năng lượng vùng cấm của ZnO (3,2 eV) và hoạt động xúc tác quang mạnh trong phạm vi rộng bao gồm cả vùng ánh sáng tử ngoại và khả kiến, phân tán tốt trong các hệ dung môi không phân cực do bề mặt được bao bọc bởi chất hoạt động bề mặt oleyamine.

Các hạt nano lai ZnO-Ag thúc đẩy phản ứng khâu mạch quang và suy giảm thời tiết xúc tác quang của lớp phủ.

Các hạt nano lai ZnO-Ag với hàm lượng $\leq 2\%$ tăng cường tính chất cơ của lớp phủ. Lớp phủ khâu mạch quang trên cơ sở nhựa acrylate với 2% hạt nano lai ZnO-Ag khả năng kháng khuẩn và tự làm sạch tốt.

7. Bố cục của luận án

Bố cục luận án gồm 3 chương và phần kết luận và kiến nghị:

Chương 1 Tổng quan về sơn acrylic và hạt lai nano bạc

Chương 2 Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Chương 3 Kết quả và thảo luận

Kết luận và kiến nghị.

CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN

Phần tổng quan tập hợp các nghiên cứu trong nước và ngoài nước về các vấn đề:

1.1. Lớp phủ khâu mạch quang trên cơ sở nhựa acrylate và hạt nano

1.2. Lớp phủ tự làm sạch và kháng khuẩn

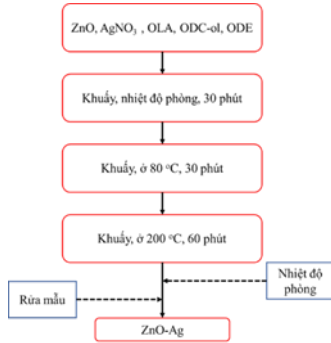
1.3. Sự suy giảm thời tiết của lớp phủ khi có mặt của hợp chất xúc tác quang

CHƯƠNG 2: THỰC NGHIỆM

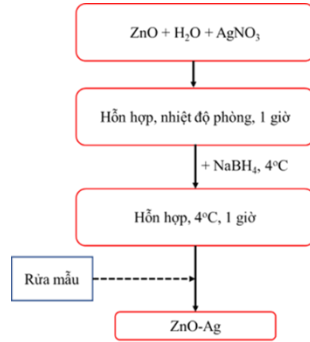
2.1. Nguyên liệu, hóa chất

2.2. Quy trình tổng hợp hạt nano lai ZnO-Ag

Hạt nano lai ZnO-Ag được tổng hợp bằng hai phương pháp: Phương pháp phân hủy nhiệt trong dung môi hữu cơ và phương pháp khử hóa học trong môi trường nước.



Hình 2.1: Quy trình tổng hợp hạt nano lai ZnO-Ag bằng phương pháp phân hủy nhiệt trong dung môi hữu cơ



Hình 2.2: Quy trình tổng hợp hạt nano lai ZnO-Ag bằng khử hóa học

2.3. Chế tạo lớp phủ khô mạch quang trên cơ sở nhựa acrylate và các hạt nano ZnO-Ag

Chuẩn bị các hạt nano ZnO-Ag (tổng hợp được) và chất pha loãng HDDA, đem rung siêu âm hỗn hợp trong vòng 60 phút và khuấy ở tốc độ 1200 vòng/phút trong 30 phút. Tiếp tục thêm nhựa E284 hoặc nhựa BGDM vào hỗn hợp trên, cũng tiến hành rung trong 60 phút và khuấy ở tốc độ như trên trong 60 phút. Cuối cùng thêm chất khơi mào quang I.184 vào và rung hỗn hợp (trong tối) đến khi tan hoàn toàn.

Sau khi chuẩn bị được mẫu sẽ tiến hành tạo màng trên tấm kính và thép thiết bị ERICHSEN MODEL 360 với chiều dày thích hợp để thực hiện các phép thử nghiệm khác nhau. Các mẫu màng sau khi được tạo xong sẽ được chiếu UV theo những khoảng thời gian nhất định và tối đa là trong 4,8s với tốc độ băng truyền máy là 40m/s và 5m/s để tiến hành khô mạch.

2.4. Phương pháp phân tích thử nghiệm

- Kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) được chụp trên kính hiển vi điện tử truyền qua TEM JEOL, đặt tại Viện Vệ sinh Dịch tễ Trung ương với hiệu điện thế từ 40 - 100 kV, độ phân giải đối với điểm ảnh là 0,2 nm.

- Kính hiển vi quét trường phát xạ (FESEM) được chụp trên thiết bị đo S-4800 (Hitachi) tại Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

- Nhiễu xạ tia X (XRD) được tiến hành đo trên thiết bị nhiễu xạ kế tia X - SIEMENS D5005 – Bruker sử dụng bức xạ Cu- α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) tại khoa Vật lý, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội.

- Phổ phản xạ khuếch tán UV – VIS được tiến hành trên hệ đo máy quang phổ UV - Vis 2600 của hãng Shimadzu tại Viện Vật lý, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

- Phổ tán sắc năng lượng (EDX) phân tích thành phần hóa học các mẫu được thực hiện trên kính hiển vi điện tử quét SEM-EDX (Jeol 6490 – JED 2300, Nhật Bản), Viện Khoa học Vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

- Phương pháp phổ hồng ngoại thực hiện trên thiết bị FTIR, NEXUS 670, Nicolet (Mỹ) tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

- Xác định phần gel

- Xác định các tính chất cơ lý của màng

- Phương pháp thử nghiệm hoạt tính kháng khuẩn của lớp phủ nanocomposite phương pháp đếm khuẩn lạc, theo tiêu chuẩn TCVN 9064:2012, được thực hiện tại Viện Công nghệ Sinh học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

- Phương pháp thử nghiệm hoạt tính tự làm sạch của lớp phủ nanocomposite

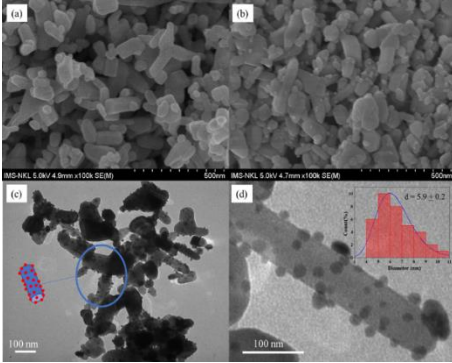
CHƯƠNG 3: KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Đặc trưng của các hạt nano lai ZnO-Ag

3.1.1. Đặc trưng của các hạt nano lai ZnO-Ag phân hủy nhiệt trong dung môi hữu cơ (ZAI)

3.1.1.1. Hình thái học của các hạt nano ZAI

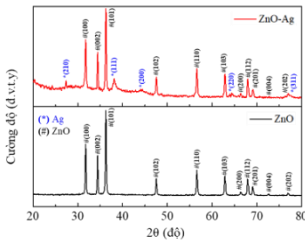
Từ hình 3.1 ta thấy hạt ZnO ban đầu có hình trụ dài, có kích thước cỡ 50 - 100 nm sau khi tiến hành khử bạc thấy xuất hiện các hạt nano Ag có dạng hình cầu nhỏ lắng đọng trên bề mặt các hạt nano ZnO. Dựa vào ảnh TEM của hạt nano lai tính được kích thước trung bình của hạt Ag gắn trên bề mặt các hạt ZnO là khoảng $8,1 \pm 0,2 \text{ nm}$



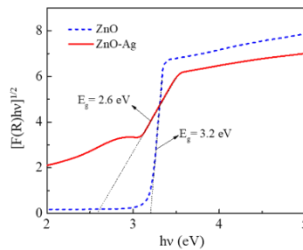
Hình 3.1: Ảnh FE-SEM của hạt nano ZnO (a) và ZAl (b); Ảnh TEM của hạt nano lai ZAl (c) và phân bố kích thước của hạt nano Ag (d)

3.1.1.2. Cấu trúc pha tinh thể và năng lượng vùng cấm của các hạt nano ZAl

Giản đồ XRD của cả 2 mẫu hạt (nano ZAl và nano ZnO) đều thể hiện các đỉnh nhiễu xạ ở vị trí góc $2\theta = 31.77^\circ, 34.41^\circ, 36.27^\circ, 47.57^\circ, 56.63^\circ, 62.92^\circ, 66.39^\circ, 67.97^\circ, 69.11^\circ, 72.60^\circ, 77.03^\circ$ tương ứng với các mặt mạng tinh thể (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200) (112), (201) của hạt ZnO (JCPDS số 36-1451). Trên giản đồ XRD của mẫu hạt nano lai ZnO-Ag thấy xuất hiện thêm các đỉnh nhiễu xạ ở vị trí góc $2\theta = 27.36^\circ, 38.12^\circ, 44.3^\circ, 64.53^\circ, 77.25^\circ$ tương ứng với các mặt phẳng mạng (210), (111), (200), (220) và (311) trong cấu trúc lập phương tâm mặt của Ag (JCPDS số 04-0783). Kích thước tinh thể trung bình của hạt nano Ag được tính toán dựa vào công thức Scherrer là 8,3 nm.



Hình a



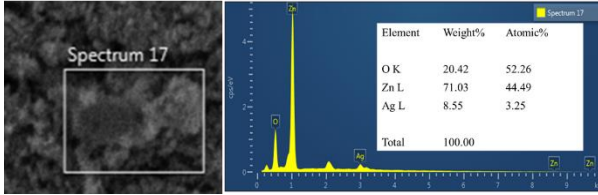
Hình b

Hình 3.2: Hình a) Giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD); Hình b) Mối quan hệ giữa hàm $[F(R)hv]^2$ và năng lượng vùng cấm ($h\nu$) của hạt ZAl và ZnO

Từ Hình 3.2b cho thấy năng lượng vùng cấm của ZAl là 2,6 eV thấp hơn nhiều so với giá trị năng lượng vùng cấm của hạt nano ZnO tương ứng là 3,2 eV. Như vậy hạt nano ZAl đã được cải thiện rất rõ khả năng hấp thụ quang

trong vùng khả kiến, do đó nâng cao khả năng xúc tác quang của vật liệu trong vùng ánh sáng nhìn thấy.

3.1.1.4. Phân tích hàm lượng Ag trong các hạt nano ZA1



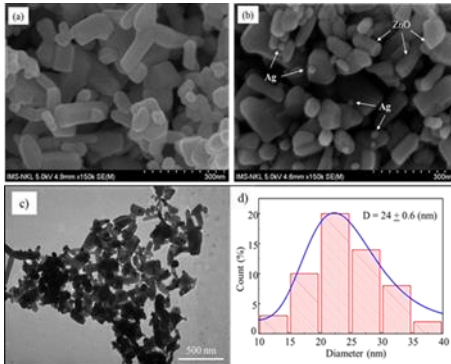
Hình 3.3: Phổ EDX của các hạt nano lai ZnO-Ag phân hủy nhiệt

Từ kết quả phân tích ở hình 3.5 cho thấy trong các hạt nano lai ZnO-Ag phân hủy nhiệt có thành phần chính là các nguyên tố Zn, O, Ag. Hàm lượng nguyên tố Ag trong hệ lai là 8,5%.

3.1.2. Đặc trưng của hạt nano lai ZnO-Ag tổng hợp bằng phương pháp khử hóa học trong môi trường nước (ZA2)

3.1.2.1. Hình thái học của các hạt nano ZA2

Từ Hình 3.4 ta thấy các hạt nano Ag khử hóa học có dạng hình cầu, kích thước từ 10 - 40 nm (kích thước trung bình khoảng 24 ± 0.6 nm), gắn trên bề mặt của hạt nano ZnO. Các hạt nano Ag bám xung quanh bề mặt hạt nano ZnO hình thành cấu trúc lai dạng core-satellites.

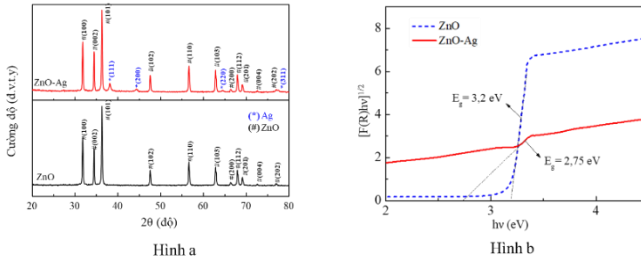


Hình 3.4: Ảnh FE-SEM của hạt nano ZnO (a) và ZA2 (b); Ảnh TEM của hạt nano ZA2 (c) và phân bố kích thước của hạt nano Ag (d)

3.1.2.2. Cấu trúc pha tinh thể và năng lượng vùng cấm của các hạt nano ZA2

Giản đồ XRD của cả 2 mẫu đều xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ ở vị trí góc $2\theta = 31.77^\circ, 34.41^\circ, 36.27^\circ, 47.57^\circ, 56.63^\circ, 62.92^\circ, 66.39^\circ, 67.97^\circ, 69.11^\circ, 72.60^\circ, 77.03^\circ$ tương ứng với các mặt mạng tinh thể (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200) (112), (201) của hạt ZnO. Với mẫu hạt nano ZnO ngoài các vạch phổ đặc trưng cho cấu trúc tinh thể lục giác của hợp chất ZnO tinh khiết không quan sát thấy đỉnh hoặc phổ khác của tạp chất. Ngoài ra, trong giản đồ XRD của ZA2 còn xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ ở vị trí góc $2\theta = 27.36^\circ, 38.12^\circ, 44.3^\circ, 64.53^\circ, 77.25^\circ$ tương ứng với các mặt phẳng mạng (210), (111), (200), (220) và (311) trong cấu trúc lập phương tâm mặt của Ag (JCPDS số 04-0783). Kích thước tinh thể trung bình của hạt nano Ag được tính toán dựa vào công thức Scherrer là 25 nm.

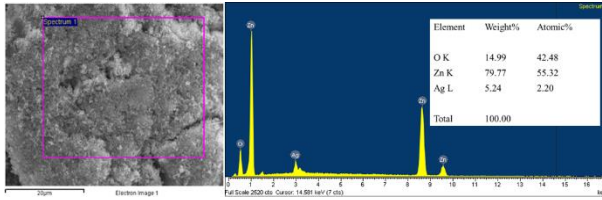
Hình b cho thấy năng lượng vùng cấm của các hạt nano ZA2 là 2,75 eV thấp hơn nhiều so với giá trị năng lượng vùng cấm của hạt nano ZnO (tương ứng là 3,2 eV) nhưng cao hơn giá trị năng lượng vùng cấm của các hạt nano lai ZA1 (2,6 eV) (hình 3.5). Điều này có thể do các nano Ag lai tạo nano ZnO tốt hơn khi tổng hợp bằng phương pháp phân hủy nhiệt trong dung môi hữu cơ.



Hình 3.5: Hình a) Giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD); Hình b) Mối quan hệ giữa hàm $[F(R)hv]^2$ và năng lượng vùng cấm (hv) của hạt ZA2 và ZnO

3.1.2.3. Phân tích hàm lượng Ag trong các hạt nano ZA2

Từ kết quả phân tích ở Hình 3.6 cho thấy trong các hạt nano ZA2 có thành phần chính là các nguyên tố Zn, O, Ag. Hàm lượng nguyên tố Ag trong các hạt nano lai ZnO-Ag khử hóa học là 5,24 %. Giá trị này thấp hơn nhiều so với hàm lượng nguyên tố Ag trong các hạt nano lai ZA1 (8,5%). Điều này cho thấy hiệu suất gắn Ag vào hạt nano ZnO trong phương pháp phân hủy nhiệt trong dung môi hữu cơ cao hơn.



Hình 3.6: Phổ EDX của các hạt nano ZA2

**Nhận xét:* Đặc trưng của các hạt nano lai ZnO-Ag tổng hợp bằng hai phương pháp: phân hủy nhiệt trong dung môi hữu cơ và khử hóa học trong môi trường nước được tóm tắt trong Bảng 3.1.

Bảng 3.1 Một số đặc trưng của các hạt nano lai ZnO-Ag phân hủy nhiệt và khử hóa học

TT	Đặc tính	ZA1	ZA2
1	Hình dạng hạt nano Ag	Hình cầu	Hình cầu
2	Kích thước hạt nano Ag	$8,1 \pm 0,2$ nm	$24 \pm 0,6$ nm
3	Hình dạng cấu trúc lai	Core-satellites	Core-satellites
4	Năng lượng vùng cấm	2,6 eV	2,75 eV
5	Hàm lượng Ag	8,5%	5,24%
6	Khả năng phân tán	Không phân tán trong nước, phân tán tốt trong dung môi hữu cơ	Phân tán trong nước, phân tán kém trong dung môi hữu cơ

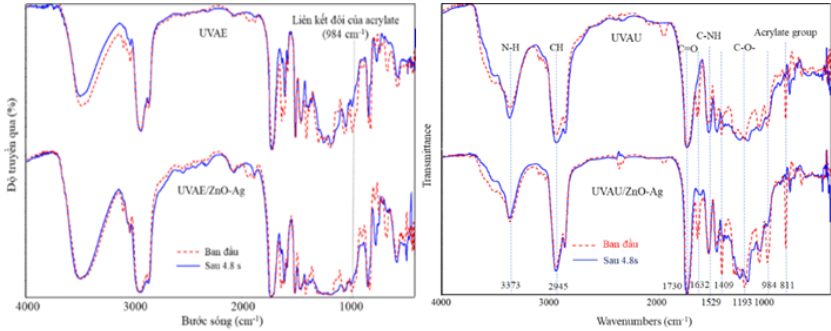
3.2. Đặc trưng của lớp phủ khô mạch quang trên cơ sở nhựa acrylate và hạt nano lai ZnO-Ag

3.2.1. Sự khô mạch quang của lớp phủ trên cơ sở nhựa acrylate và hạt nano lai ZnO-Ag

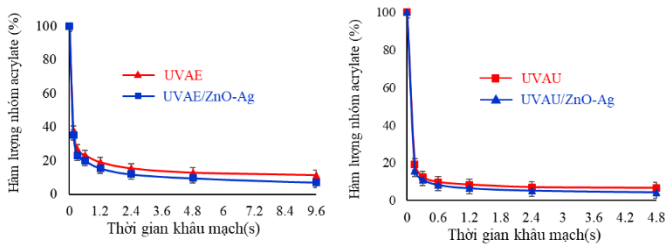
3.2.1.1. Sự khô mạch quang của lớp phủ trên cơ sở nhựa acrylate và hạt nano lai ZnO-Ag

Như thể hiện trên Hình 3.7 và 3.8, quá trình chuyển hóa của các nhóm acrylate diễn ra nhanh chóng trong 0,15 giây đầu tiên và sau đó chậm lại. Độ chuyển hóa liên kết đôi acrylate ở lớp phủ chứa 2% hạt nano lai ZnO-Ag (UVAE/ZnO-Ag, UVAU/ZnO-Ag) cao hơn so với ở lớp phủ không có hạt

nano ZnO-Ag (UVAE, UVAU). Sau 4,8 giây tiếp xúc với tia tử ngoại, hầu hết các liên kết đôi acrylate được chuyển hóa: 87,24% và 90,39% đối với các lớp phủ epoxy acrylate không chứa hạt nano ZnO-Ag (UVAE) và chứa 2% hạt nano ZnO-Ag (UVAE/ZnO-Ag) và chuyển hóa lần lượt là 93,53 % và 95,82 % đối với các lớp phủ urethane acrylate không chứa hạt nano lai ZnO-Ag (UVAU) và chứa 2% hạt nano lai ZnO-Ag (UVAU/ZnO-Ag). Như vậy, các hạt nano ZnO-Ag đã tăng cường sự chuyển hóa của các liên kết đôi acrylate.



Hình 3.7: Phổ hồng ngoại của lớp phủ (UVAE và UVAE/ZnO-Ag) và (UVAU và UVAU/ZnO-Ag) trước và sau 4,8 s chiếu bức xạ tử ngoại

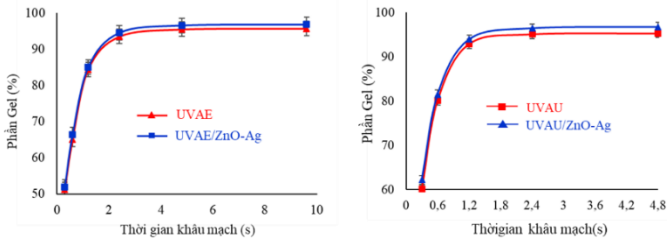


Hình 3.8: Hàm lượng các nhóm acrylate còn lại của các lớp phủ (UVAE và UVAE/ZnO-Ag) và (UVAU và UVAU/ZnO-Ag) trong quá trình khâu mạch

3.2.1.2. Sự biến đổi phân gel và độ cứng tương đối của các lớp phủ khâu mạch quang trên cơ sở nhựa acrylate và hạt nano lai ZnO-Ag

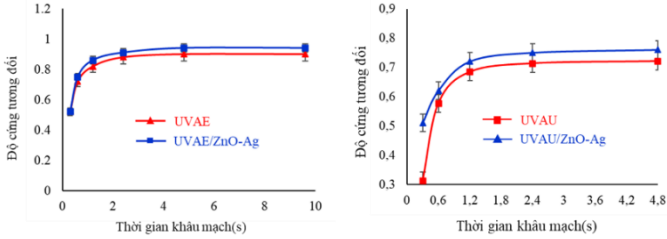
Quan sát Hình 3.9 ta thấy, khi chiếu tia UV được 0,3s thì phần gel của lớp phủ bắt đầu xuất hiện. Phần gel của lớp phủ tăng nhanh trong 2,4s chiếu UV đầu tiên và sau 2,4s tốc độ tăng trưởng chậm dần. Sau khi chiếu UV được 4,8s thì phần gel gần như đạt giá trị tối đa khoảng 95,45% và 96,53% tương ứng với lớp phủ (UVAE) và UVAE/ZnO-Ag. Kết quả phân tích phần gel của

hệ nhựa urethane acrylate (UVAU) và UVAU/ZnO-Ag. Từ hình này cho thấy, sau 0,3s chiếu tia tử ngoại thì phần gel của cả lớp phủ không chứa và chứa hạt nano lai bắt đầu xuất hiện. Phần gel của cả hai loại lớp phủ tăng nhanh trong 1,2s đầu tiên, sau đó chậm dần lại, phần gel của lớp phủ UVAU/ZnO-Ag tăng nhanh hơn so với lớp phủ UVAU. Sau 4.8s chiếu UV, phần gel của lớp phủ đạt được giá trị cao nhất khoảng 95,3% đối với lớp phủ UVAU và 96,7% đối với lớp phủ UVAU/ZnO-Ag. Nhận thấy sự có mặt của hạt nano lai ZnO-Ag đã làm tăng giá trị phần gel của lớp phủ. Lý do có thể được giải thích rằng nhờ hoạt tính quang xúc tác của hạt nano lai ZnO-Ag đã góp phần thúc đẩy quá trình phản ứng trùng hợp tạo các liên kết ngang của lớp phủ.



Hình 3.9: Sự biến đổi phần gel của lớp phủ (UVAE và UVAE/ZnO-Ag) và lớp phủ (UVAU và UVAU/ZnO-Ag) trong quá trình khâu mạch quang

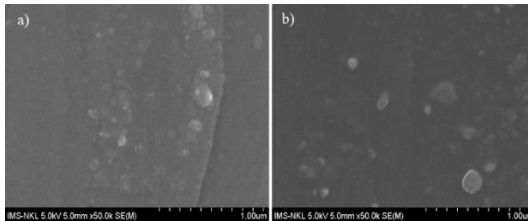
Trên Hình 3.10 cho thấy độ cứng tương đối của lớp phủ tăng nhanh trong 1,2s chiếu tia tử ngoại đầu tiên và tốc độ tăng chậm dần sau 3,6s tiếp theo. Sau 4,8s chiếu tia tử ngoại, độ cứng tương đối của lớp phủ đạt giá trị cao nhất khoảng 0,9 và 0,94 tương ứng với lớp phủ UVAE và lớp phủ UVAE/ZnO-Ag. Mặt khác, độ cứng của lớp phủ UVAU/ZnO-Ag có giá trị cao hơn so với lớp phủ UVAU độ cứng tương đối đạt giá trị cao nhất khoảng 0,72 và 0,76 tương ứng với lớp phủ UVAU và lớp phủ UVAU/ZnO-Ag. Sau 4,8s độ cứng của lớp phủ gần như không tăng nữa. Vì vậy việc kết hợp thêm 2% hạt nano lai ZnO-Ag vào màng đã làm tăng độ cứng tương đối của lớp phủ.



Hình 3.10: Sự biến đổi độ cứng tương đối của lớp phủ (UVAE và UVAE/ZnO-Ag) và lớp phủ (UVAU và UVAU/ZnO-Ag) trong quá trình khâu mạch quang

3.2.2. Hình thái học của các lớp phủ khâu mạch quang chứa hạt nano lai ZnO-Ag

Từ Hình 3.10 cho thấy lớp phủ có cấu trúc chặt chẽ, không có các vết nứt và khuyết tật. Các hạt nano lai khi đưa vào màng không có sự kết đám lớn và phân tán tốt trong nền polymer với kích thước từ 50-200 nm. Sự phân tán tốt của các hạt nano lai có thể được giải thích do bề mặt của các hạt nano lai được bao bọc bởi các chất hoạt động bề mặt oleylamine nên chúng phân tán tốt trong hỗn hợp nhựa lỏng ban đầu.



Hình 3.10: Ảnh FE-SEM mặt cắt ngang của lớp phủ khâu mạch quang chứa 2% hạt nano ZnO-Ag: UVAE/ZnO-Ag (a) và UVAU/ZnO-Ag (b)

3.2.3. Ảnh hưởng của các hạt nano lai đến tính chất cơ lý của các lớp phủ khâu mạch quang

Bảng 3.2 Ảnh hưởng của hàm lượng hạt nano lai ZnO-Ag đến tính chất cơ lý của lớp phủ trên cơ sở nhựa epoxy acrylate

T T	Tính chất cơ lý	Hàm lượng hạt nano lai ZnO-Ag trong lớp phủ, %				
		0	0,5	1	2	4

1	Độ bền va đập, Kg.cm	40	45	50	60	45
2	Độ mài mòn cát rơi, L/mil	98,7	110,5	121,3	131,6	105,2
3	Độ cứng tương đối	0,90	0,91	0,92	0,94	0,91

Bảng 3.3 Ảnh hưởng của hàm lượng hạt nano lai ZnO-Ag đến tính chất cơ lý của lớp phủ trên cơ sở nhựa urethane acrylate

T T	Tính chất cơ lý	Hàm lượng hạt nano lai ZnO-Ag trong lớp phủ, %				
		0	0,5	1	2	4
1	Độ bền va đập, Kg.cm	30	40	45	50	40
2	Độ mài mòn cát rơi, L/mil	95,3	99,8	112,7	121,5	96,7
3	Độ cứng tương đối	0,72	0,74	0,75	0,76	0,73

Việc bổ sung hạt nano lai ZnO-Ag vào nền polymer đã cải thiện tính chất cơ lý của lớp phủ có thể được lý giải bởi hai lý do: (1) các hạt nano lai cứng chắc, có cơ độ bền cơ học cao hơn nên có tác dụng gia cường, (2) có thể do các hạt nano đã lấp đầy các khuyết tật trong ma trận lớp phủ. Có thể vì lý do này mà các tính chất cơ học của lớp phủ tăng lên khi tăng các hạt nano từ 0 lên 2% khối lượng. Tuy nhiên việc bổ sung ở hàm lượng cao hơn, các hạt nano lai có xu hướng sự kết tụ do đó giảm lực tương tác giữa các hạt nano lại với chất nền polyme nên tính chất cơ học của lớp phủ có xu hướng giảm. Ngoài ra, ở hàm lượng hạt nano lai > 2%, độ nhám bề mặt của lớp phủ tăng lên quá mức, làm tăng lực ma sát đối với các quả cầu của con lắc trong dụng cụ đo độ cứng tương đối và do đó độ cứng tương đối của lớp phủ giảm.

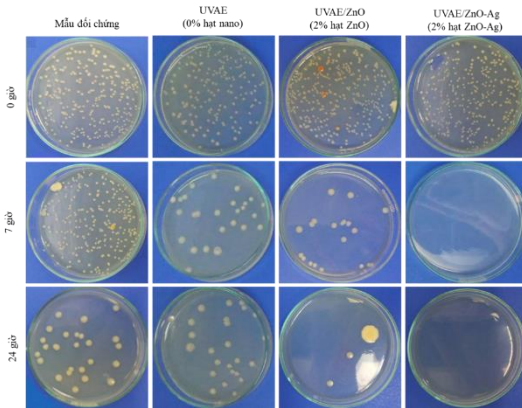
3.2.4. Hoạt tính kháng khuẩn của lớp phủ khô mạch quang UVAE/ZnO-Ag

Dung dịch nuôi cấy sau 7 giờ tiếp xúc lớp phủ UVAE và lớp phủ UVAE/ZnO thì số lượng vi khuẩn trên đĩa chỉ giảm nhẹ. Ngược lại ở mẫu vật liệu thử nghiệm là lớp phủ UVAE/ZnO-Ag, không xác định được sự hiện diện của vi khuẩn *E. coli*. Tiếp tục thử nghiệm sau 24 giờ, số lượng vi khuẩn mẫu lớp phủ UVAE gần như không giảm nữa, nhưng đối với mẫu thử nghiệm là lớp phủ UVAE/ZnO (chứa 2% hạt nano ZnO) tiếp tục giảm chỉ còn 72

CFU/ml. Các giá trị cụ thể của hoạt tính kháng khuẩn được thể hiện trong bảng 3.4.

Bảng 3.4 Số lượng vi khuẩn E. coli tại thời điểm ban đầu, sau 7 và 24 giờ thử nghiệm.

TT	Mẫu	% hạt nano	Số lượng vi khuẩn <i>E. coli</i> (CFU/ml)		
			Ban đầu	Sau 7h	Sau 24h
1	Mẫu đối chứng	0	$3,4 \times 10^4$	$3,8 \times 10^4$	$2,5 \times 10^3$
2	UVAE	0	$3,4 \times 10^4$	$2,6 \times 10^4$	$2,5 \times 10^3$
2	UVAE/ZnO	2	$3,4 \times 10^4$	$1,2 \times 10^3$	72
3	UVAE/ZnO-Ag	2	$3,4 \times 10^4$	0	0



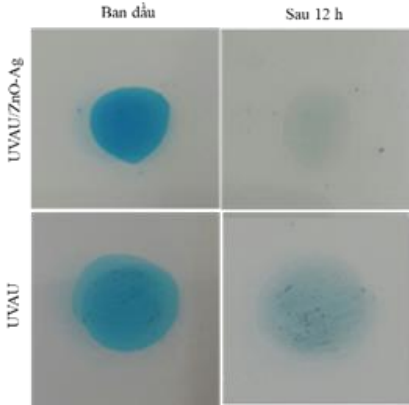
Hình 3.12: Ảnh của các mẫu thử kháng khuẩn tại thời điểm 0 giờ, 7 giờ và 24 giờ thí nghiệm

3.2.5. Khả năng tự làm sạch của lớp phủ khâu mạch quang UVAU/ZnO-Ag

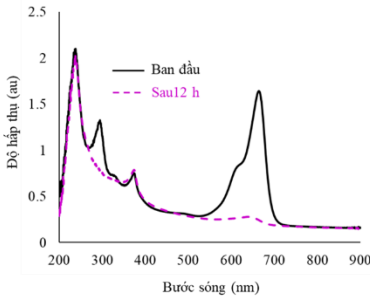
Thử nghiệm tính năng tự làm sạch chất bẩn Metylene Blue (MB) đối với lớp phủ UVAU cũng được tiến hành đồng thời để so sánh. Kết quả cho thấy, chất bẩn MB trên bề mặt lớp phủ UVAU/ZnO-Ag đã loại bỏ gần như hoàn toàn sau 12h chiếu tia tử ngoại. Trong khi vết bẩn vẫn còn khá rõ trên bề mặt của lớp phủ UVAU.

Phổ UV-Vis của lớp phủ UVAU/ZnO-Ag đã được phủ lớp MB lúc ban đầu và sau khi chiếu sáng 12h chiếu tia tử ngoại trình bày trên Hình 3.13.

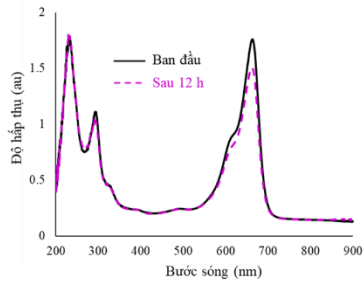
Còn phổ UV-Vis của lớp phủ UVAU và đã được phủ lớp MB lúc ban đầu và sau khi chiếu sáng 12 giờ chiếu tia tử ngoại trình bày trên hình 3.15. Từ các hình trên ta thấy hấp thụ đặc trưng của MB ở vùng 500-700 nm sau 12 giờ chiếu tia tử ngoại gần như biến mất đối với mẫu thử lớp phủ UVAU/ZnO-Ag (Hình 3.13) trong khi hấp thụ này chỉ giảm nhẹ đối với mẫu thử là lớp phủ UVAU (Hình 3.14). Kết quả này một lần nữa khẳng định khả năng tự làm sạch mạnh mẽ của lớp phủ chứa 2% hạt nano lai ZnO-Ag.



Hình 3.13: Lớp phủ UVAU/ZnO-Ag và UVAU đã phủ chất bẩn MB ban đầu và sau 12h chiếu tia tử ngoại



Hình a

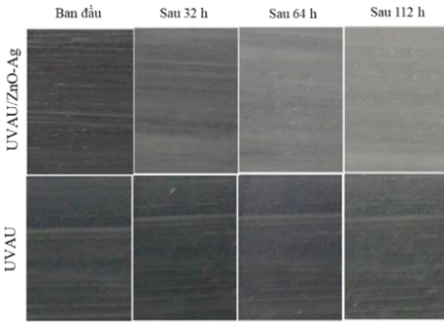


Hình b

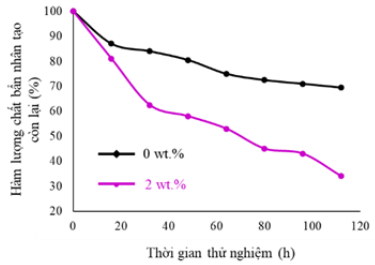
Hình 3.14: Phổ UV-vis của lớp phủ UVAU/ZnO-Ag (a) và UVAU (b) đã phủ chất bẩn MB lúc ban đầu và sau 12h tiếp xúc bức xạ tử ngoại.

Ảnh chụp mẫu lớp phủ UVAU/ZnO-Ag đã được phủ hỗn hợp chất bẩn nhân tạo lúc ban đầu và sau 32, 64 và 112 giờ tiếp xúc tia tử ngoại được trình bày trên Hình 3.15. Hỗn hợp chất bẩn nhân tạo cũng được phủ lên bề mặt lớp phủ UVAU và được tiến hành thử nghiệm cùng với lớp phủ UVAU/ZnO-Ag để so sánh. Đồng thời sự tổn thất khối lượng của hỗn hợp bẩn nhân tạo

trong quá trình tiếp xúc với tia tử ngoại cũng được theo dõi. Kết quả thu được trình bày trên Hình 3.16.



Hình 3.15: Bề mặt các mẫu lớp phủ đã phủ chất bản nhân tạo ban đầu và sau 32, 64 và 112 h tiếp xúc tia tử ngoại



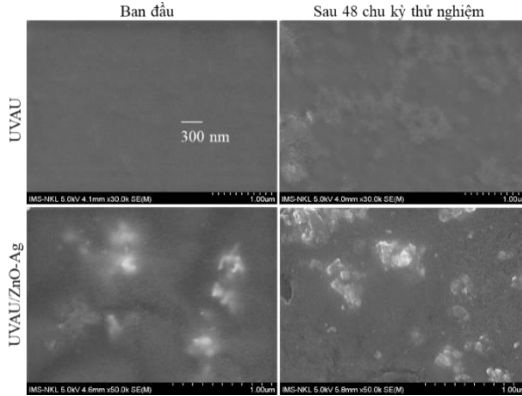
Hình 3.16: Sự suy giảm chất bản nhân tạo trong quá trình thử nghiệm bức xạ tử ngoại

Từ Hình 3.15 ta thấy màu tối của hỗn hợp chất bản nhân tạo trên bề mặt lớp phủ UVAU/ZnO-Ag bị mất rất rõ nét theo thời gian tiếp xúc với tia tử ngoại, trong khi màu sắc của bề mặt lớp phủ UVAU thay đổi rất ít.

Như có thể quan sát thấy trên Hình 3.16, sau 112 giờ chiếu tia tử ngoại, với sự có mặt của các hạt nano lai ZnO-Ag, chỉ khoảng 35% hỗn hợp chất bản nhân tạo còn lại trên bề mặt của lớp phủ UVAU/ZnO-Ag trong khi gần 70% hỗn hợp chất bản nhân tạo vẫn còn trên bề mặt của lớp phủ UVAU. Do đó, sự có mặt của các hạt nano lai ZnO-Ag đã góp phần vào đặc tính tự làm sạch của lớp phủ urethane acrylate. Trong thử nghiệm gia tốc UV/CON, cơ chế tự làm sạch của lớp phủ cũng có thể bao gồm sự phân hủy quang xúc tác của chính polymer nền bằng các hạt nano lai xúc tác quang dẫn đến mất liên kết giữa chất bản với bề mặt lớp phủ và chất bản tự bong tróc khỏi bề mặt lớp phủ.

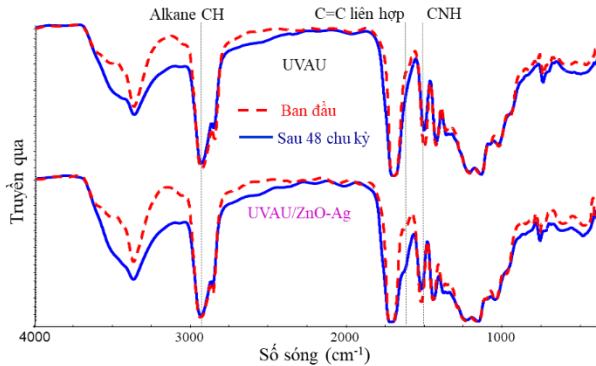
3.2.6. Sự suy giảm thời tiết xúc tác quang của lớp phủ khô mạch quang UVAU/ZnO-Ag

Từ Hình 3.17 ta thấy trước khi thử nghiệm bề mặt các lớp phủ tương đối đồng nhất. Tuy nhiên sau 48 chu kỳ lão hoá, bề mặt của các lớp phủ trở nên thô ráp hơn. Bề mặt của lớp phủ UVAU dường như có hiện tượng phân hóa, bề mặt của lớp phủ UVAU/ZnO-Ag bị bào mòn để lộ ra các hạt nano lai.



Hình 3.17: Ảnh FE-SEM của lớp phủ UVAU và UVAU/ZnO-Ag ban đầu và sau 48h thử nghiệm thời tiết gia tốc

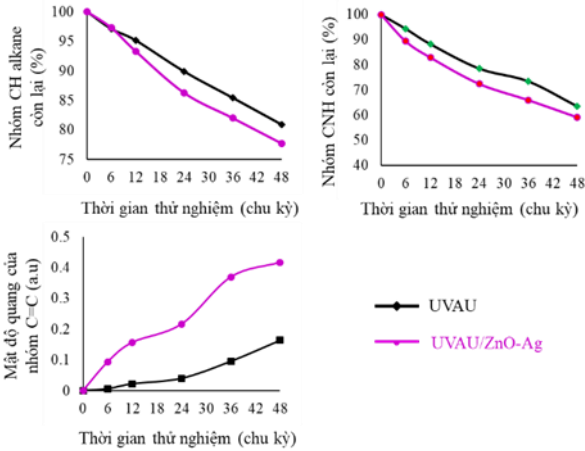
Như có thể thấy trên Hình 3.18, đối với lớp phủ UVAU, cường độ của một số dải hấp thụ giảm nhẹ. Trong khi đó, có sự gia tăng cường độ của dải hấp thụ ở 1620 cm^{-1} đã quan sát thấy đối với lớp phủ UVAU/ZnO-Ag sau khi thử nghiệm lão hóa.



Hình 3.18: Phổ hồng ngoại của lớp phủ UVAU và UVAU/ZnO-Ag ban đầu và sau 48 chu kỳ thử nghiệm thời tiết gia tốc

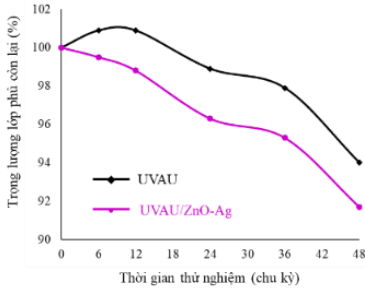
Hình 3.18 và 3.19 cho thấy dải hấp thụ đặc trưng C-H (trong nhóm alkane), sau khi thử nghiệm lão hóa, cường độ của nó đã giảm đối với cả hai mẫu lớp phủ nhưng mức giảm nhiều hơn đối với lớp phủ UVAU/ZnO-Ag. Một lời giải thích có thể là mặc dù hàm lượng của các nhóm alkane có thể giảm trong quá trình thử nghiệm gia tốc, nhưng các nhóm carboxyl mới cũng có thể được tạo ra. Ngoài ra, như thể hiện trong hình 3.19, đối với cả hai lớp

phủ, hàm lượng của các nhóm C = C liên hợp đã tăng lên khi tăng thời gian thử nghiệm suy giảm thời tiết, đối với lớp phủ UVAU/ZnO-Ag, các nhóm C = C liên hợp càng tăng mạnh hơn.



Hình 3.19: Sự thay đổi các nhóm chức trong lớp phủ UVAU và UVAU/ZnO-Ag trong quá trình thử nghiệm thời tiết gia tốc

Như đã chỉ ra, việc bổ sung 2% các hạt nano lai ZnO-Ag vào ma trận lớp phủ mang lại giá trị giảm trọng lượng của lớp phủ cao hơn, ở mức gần 8,3% sau 48 chu kỳ thử nghiệm. Trong khi đó, trọng lượng của lớp phủ UVAU không chứa hạt nano lai đã tăng lên trong 12 chu kỳ thử nghiệm đầu tiên, sau đó giảm xuống và mất đi 6% sau 48 chu kỳ. Nhìn chung, quá trình quang oxy hóa và thủy phân trong quá trình thử nghiệm tăng tốc có thể làm suy giảm các nhóm chức năng của lớp phủ, sau đó hình thành các phân tử thấp và các nhóm chức năng mới khác. Trong nghiên cứu này, sự hiện diện của vật liệu lai nano ZnO-Ag trong nền lớp phủ có thể ảnh hưởng đến sự thay đổi của các nhóm chức năng và sự giảm trọng lượng của nó. Phát hiện này đối với nghiên cứu sự tồn thất khối lượng phủ hợp với dữ liệu từ nghiên cứu phổ hồng ngoại về những thay đổi hóa học trong lớp phủ.



Hình 3.20: Sự tổn thất trọng lượng của các lớp phủ trong quá trình thử nghiệm thời tiết gia tốc

Khi tiếp xúc với tia tử ngoại, ZnO-Ag có thể bị kích thích và sau đó kết hợp với oxy và H₂O, dẫn đến tạo ra gốc tự do $\cdot\text{OH}$. Sau đó, gốc hydroxyl này có thể phản ứng với mạch polyme thông qua 3 con đường để phân hủy quang xúc tác ở các liên kết yếu.

Đối với trường hợp A, gốc hydroxyl có thể phản ứng với chuỗi polymer theo 2 cách như sau:

(i) Gốc tự do $\cdot\text{OH}$ có thể phản ứng với nguyên tử H ở C_α để tạo ra HOH và gốc tự do C \cdot _α. Sau đó, một gốc tự do $\cdot\text{OH}$ khác có thể kết hợp với nguyên tử H ở nguyên tử C xung quanh, tạo ra HOH và hợp chất liên kết đôi liên hợp carbon-carbon

(ii) Sau khi gốc tự do $\cdot\text{OH}$ phản ứng với nguyên tử H ở C_α, oxy có thể tấn công gốc tự do C \cdot _α. Kết quả là, trọng lượng lớp phủ có thể tăng tương ứng.

Vì sự phân mảnh mạch polyme có thể chiếm ưu thế nên không thể quan sát rõ ràng trong nghiên cứu tổn thất khối lượng (Hình 3.20). Do đó, các phản ứng này sẽ tiếp tục tạo ra các sản phẩm có trọng lượng phân tử thấp hơn. Cả hai con đường có thể diễn ra đồng thời nhưng mức độ ưu tiên chỉ phụ thuộc vào số lượng gốc tự do $\cdot\text{OH}$. Nếu lớp phủ lão hóa theo con đường (i) thì tốc độ phản ứng có thể lớn hơn. Ngoài ra, con đường (ii) cũng có thể đề cập đến một phản ứng dây chuyền. Theo đề xuất, sự hiện diện của ZnO-Ag có thể tạo ra nhiều liên kết đôi liên hợp carbon-carbon và các nhóm hydroxyl hơn. Do đó, phản ứng phân hủy của lớp phủ có thể diễn ra thông qua con đường (i) cho đến khi hoàn thành.

Vì sự suy giảm của lớp phủ UVAU/ZnO-Ag được gây ra bởi các gốc tự do $\cdot\text{OH}$ (được tạo ra bởi ZnO-Ag), nên sự xuống cấp của lớp phủ gọn gàng có thể xảy ra thông qua một cơ chế khác. Cơ chế này có thể bao gồm hai quá trình chẳng hạn như (*) quá trình oxy hóa quang (các nguyên tử O được liên kết với nền polymer) làm tăng trọng lượng lớp phủ (như đã quan sát được trong 12 chu kỳ thử nghiệm gia tốc đầu tiên - Hình 3.20); (**) phân mảnh

chuỗi polymer bằng phản ứng quang phân/thủy phân/xúc tác quang, tạo thành các sản phẩm có trọng lượng phân tử thấp hơn. Theo hướng này, các sản phẩm này sau đó có thể được loại bỏ bằng cách bay hơi hoặc rửa trôi (bằng nước/độ ẩm), do đó làm giảm sự mất khối lượng của mẫu lớp phủ. Như được quan sát trong Hình 3.20, trong quá trình thử nghiệm tăng tốc, trọng lượng của lớp phủ UVAU giảm chậm, vì xu hướng (***) sẽ chiếm ưu thế so với xu hướng (*).

Đối với trường hợp B gốc tự do $\cdot\text{OH}$ có thể phản ứng với H tại C bên cạnh nhóm $-\text{COO}-$ và sự có mặt của O_2 tạo thành gốc peroxy và H_2O . Gốc peroxy này sau đó nhanh chóng phản ứng với nguyên tử H linh động của mạch polyme khác để chuyển hydro peroxide tiếp theo. Sau đó, hydro peroxide này bị phân hủy thành các hợp chất có trọng lượng thấp hơn, chẳng hạn như aldehyde, CO_2 , dẫn đến giảm liên kết este, carbonyl và trọng lượng của lớp phủ polymer.

Cuối cùng, các gốc tự do $\cdot\text{OH}$ có thể phản ứng với nguyên tử H tại C bên cạnh nhóm CNH, tương tự như cơ chế phân hủy polyurethane đã được báo cáo trong. Phản ứng có thể liên quan đến sự tách hydro ở nguyên tử C thứ 2 ở vị trí α của nguyên tử N. Sau đó, các gốc tự do phân tử lớn mới được hình thành có thể phản ứng với các nguyên tử oxy trong khí quyển, sau đó tạo ra các gốc alkoxy thông qua sự hình thành/phân hủy hydroperoxide. Sự biến đổi của các gốc alkoxy có thể bao gồm khả năng cắt mạch β và phản ứng 'lông'. 2 con đường khả thi này có thể tạo ra nhiều sản phẩm suy giảm quang khác nhau, được quan sát bằng quang phổ FTIR (Hình 3.18 và 3.19) và nghiên cứu tổn thất khối lượng (Hình 3.20).

KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

Hạt nano lai ZnO-Ag được tổng hợp thành công theo phương pháp phân hủy nhiệt trong dung môi hữu cơ. Dữ liệu phân tích về các đặc trưng của các hạt nano lai cho thấy các hạt nano Ag hình cầu bám trên bề mặt các hạt nano ZnO, hình thành cấu trúc lai kiểu Core-satellites. Hạt nano lai ZnO-Ag tổng hợp được có năng lượng vùng cấm là 2,6 eV thấp hơn ZnO là 3.2 eV nên có thể hoạt động xúc tác quang mạnh trong phạm vi rộng bao gồm cả vùng ánh sáng tử ngoại và khả kiến. Nhờ được bao bọc bởi chất hoạt động bề mặt oleyamine, các hạt nano phân tán tốt trong dung môi không phân cực.

Khảo sát tính chất cơ của các lớp phủ khô màng quang với sự có mặt từ 0-4% hạt nano lai ZnO-Ag đã khẳng định các hạt nano lai ZnO-Ag có vai trò như chất độn gia cường tính chất cơ của lớp phủ. Hàm lượng các hạt nano lai ZnO-Ag bổ sung vào lớp phủ thích hợp là 2%. Tính chất cơ của lớp phủ epoxy acrylate tối ưu: độ bền va đập: 60 Kg.cm, độ bền mài mòn: 131,6 L/mil và độ cứng tương đối 0,94; còn đối với lớp phủ urethane acrylate tối ưu: độ bền va đập: 95,3 L/mil, độ bền mài mòn: 121,5 L/mil và độ cứng tương đối 0,76.

Các lớp phủ khô màng quang chứa 2% các hạt nano lai ZnO-Ag có hoạt tính kháng khuẩn cao và khả năng tự làm sạch tốt. Cụ thể lớp phủ epoxy acrylate khô màng quang chứa 2% các hạt nano lai ZnO-Ag có khả năng diệt khuẩn hoàn toàn trong thời gian ngắn (sau 7h). Lớp phủ urethane acrylate khô màng quang chứa 2% các hạt nano lai ZnO-Ag có khả năng làm sạch hầu như hoàn toàn chất bẩn methylene Blue chỉ sau 12 giờ tiếp xúc với tia tử ngoại và làm sạch tới 65% hỗn hợp chất bẩn nhân tạo chỉ sau 112 giờ chiếu tia tử ngoại.

Cơ chế khô màng quang và suy giảm thời tiết xúc tác quang của lớp phủ khô màng quang đã được mô tả. Các hạt nano lai ZnO-Ag thúc đẩy đồng thời cả quá trình khô màng quang và suy giảm thời tiết của lớp phủ. Với sự có mặt các hạt nano lai ZnO-Ag, sự suy giảm của lớp phủ ưu tiên theo hướng hình thành các cấu trúc liên kết đôi liên hợp p- π .

DANH MỤC CÁC BÀI BÁO ĐÃ XUẤT BẢN

LIÊN QUAN ĐẾN LUẬN ÁN

1. **Do T. V.**, Ha M. N., Nguyen T. A., Ha H. T., Nguyen T. V. - Crosslinking, Mechanical Properties, and Antimicrobial Activity of Photocurable Diacrylate Urethane/ZnO-Ag Nanocomposite Coating. Adsorption Science & Technology, 2021. (Q₂/4.4) <https://doi.org/10.1155/2021/7387160>.
2. Thien Vuong Nguyen, **Truc Vy Do**, Thanh Dung Ngo, Tuan Anh Nguyen, Le Trong Lu, Quoc Trung Vu, Lan Pham Thi and Dai Lam Tran, Photocurable acrylate epoxy/ZnO–Ag nanocomposite coating: fabrication, mechanical and antibacterial properties, RSC Advances 12 (36), 23346-23355, (Q₂/4.0) DOI: <https://doi.org/10.1039/D2RA03546D>
3. **Vy Do Truc**, Thien Vuong Nguyen, Tien Viet Vu, Tuan Anh Nguyen, Thanh Dung Ngo, The Tam Le, Trong Lu Le, Lan Thi Pham, Lam Dai Tran. ZnO– Ag Hybrid Nanoparticles Used in the Antimicrobial Solvent-Based Coatings: Antibacterial Studies in the Darkness and Under Visible-Light Irradiation. ChemistrySelect. 2023 8(6), e202204966. (Q₂/2.3) <https://doi.org/10.1002/slct.202204966>.
4. Nguyen, T.V., **Do Truc, V.**, Nguyen, T.A. et al. A Self-Cleaning UV-Cured Organic Coating with ZnO–Ag Hybrid Nanoparticles. J Clust Sci (2023). (Q₂/3.5) <https://doi.org/10.1007/s10876-023-02448-1>
5. Nguyễn Thiên Vương, **Đỗ Trúc Vy**, “Hạt nano lai ZnO-Ag ưa hữu cơ kháng khuẩn”, sở hữu trí tuệ (sáng chế), đã chấp nhận đơn hợp lệ.
6. **Đỗ Trúc Vy**, Nguyễn Thiên Vương, Lê Trọng Lưu, Ngô Thanh Dung, Đào Phi Hùng, Trần Đại Lâm, Vũ Quốc Trung, “Quy trình tổng hợp hạt nano lai ZnO-Ag ưa hữu cơ kháng khuẩn”, sở hữu trí tuệ (sáng chế), đã chấp nhận đơn hợp lệ.